



[21]申请号 94117570.7

[51]Int.Cl⁶

C25D 1 / 04

公开日 1995 年 7 月 19 日

[22]申请日 94.10.20

[30] 优先权

[32]93.10.22[33]US[31]141,483

[71]申请人 古尔德电子有限公司

地址 美国俄亥俄

[72]发明人 迪诺·F·迪弗兰科 常舒高
克雷格·J·哈塞加韦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 李 强

C25C 1 / 12

说明书页数:

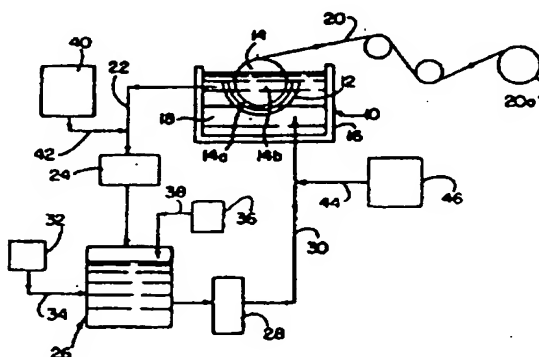
附图页数:

[54]发明名称 电解淀积铜箔及其制作方法

[57]摘要

本发明涉及受控低表面轮廓电解淀积的铜箔。在一实施方案中，此箔具有大致均匀随机取向的晶粒结构，基本无针状晶粒、无孪晶界，其平均粒度约达 $10\mu\text{m}$ 。在一实施方案中，此箔在 25°C 测得的临界抗拉强度在约 $87,000\sim 120,000\text{psi}$ 范围，在 180°C 测得的延伸率约 $15\%\sim 28\%$ 。

本发明还涉及制造该铜箔的工艺。



BEST AVAILABLE COPY

(BJ)第 1456 号

权利要求书

1. 一种受控的低表面轮廓电解淀积铜箔，具有大致均匀随机取向的晶粒结构，且该结构基本无针状晶粒、无孪晶界且其平均粒度达 $10\mu\text{m}$ 。
2. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔在 23°C 的临界抗拉强度在约 $87,000\sim 120,000\text{psi}$ 的范围内。
3. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔在 23°C 测得的延伸率在约 $4\%\sim 12\%$ 的范围内。
4. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔在 180°C 的临界抗拉强度范围在约 $25,000\sim 35,000\text{psi}$ 。
5. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔在 180°C 测得的延伸率范围在约 $15\%\sim 28\%$ 。
6. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔的努氏硬度数(KHN)在约 $160\sim 240$ 范围内。
7. 权利要求 1 的箔，其中的平均粒度达 $1\mu\text{m}$ 。
8. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔是同属 IPC 第 1 类与第 3 类的箔。
9. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔的热稳定性小于约 15% 。
10. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔的毛面原箔 R_{tm} 在约 1

~10 μm 范围。

11. 权利要求 1 的箔，其中所说的箔的光面原箔粗糙度 (R_{tm}) 小于 6 μm 。

12. 权利要求 1 的箔，带有施加在所说箔的至少一面的至少一层粗糙的铜或氧化铜层。

13. 权利要求 1 的箔，带有施加在所说的箔的至少一面的至少一层金属层，所说的金属层中的金属选自由铜、锌、锡、镍、钴、铜锌合金、铜锡合金及锌镍合金组成的集合。

14. 权利要求 1 的箔，带有施加在所说的箔的至少一面的至少一层金属层，所说的金属层中的金属选自由锡、铬、铬锌合金、锌和锌镍合金组成的集合。

15. 权利要求 1 的箔，带有施加在所说的箔的至少一面的至少一层粗糙的铜或氧化铜层、至少一层施加于所说的粗糙层的第一金属层和加在所说的第一金属层上的第二金属层，所说的第一金属层中的金属选自由铜、锌、锡、镍、钴、铜锌合金、铜锡合金及锌镍合金组成的集合，第二金属层中的金属选自由锡、铬、铬锌合金、锌及锌镍合金组成的集合。

16. 一种受控的低粗糙度电解淀积铜箔，其在 23 $^{\circ}\text{C}$ 测得的临界抗拉强度在 $5.97 \times 10^8 \sim 8.23 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 范围内，在 180 $^{\circ}\text{C}$ 测得的延伸率为 15%~28%。

17. 权利要求 16 的箔，其中所说的箔具有大致均匀随机取向

的晶粒结构,基本无针状日粒,无孪晶界,其平均粒度达 $1\mu m$ 。

18. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔在 $23^{\circ}C$ 的临界抗拉强度在 $6.52 \times 10^8 \sim 8.23 \times 10^8 N/m^2$ 范围。

19. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔在 $23^{\circ}C$ 测得的延伸率在 $4\% \sim 12\%$ 范围。

20. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔在 $180^{\circ}C$ 的临界抗拉强度在 $1.72 \times 10^8 \sim 2.41 \times 10^8 N/m^2$ 范围。

21. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔在 $180^{\circ}C$ 测得的延伸率在 $18\% \sim 25\%$ 范围。

22. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔努氏硬度数(KHN)在 $160 \sim 240$ 范围。

23. 权利要求 16 的箔,其中的平均粒度在 $0.1 \sim 0.5\mu m$ 范围。

24. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔是同属 IPC 第 1 类和第 3 类的箔。

25. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔的热稳定率小于 15% 。

26. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔的毛面原箔粗糙度(Rtm)在 $1 \sim 10\mu m$ 范围。

27. 权利要求 16 的箔,其中所说的箔的光面原箔粗糙度(Rtm)为 $6\mu m$ 。

28. 权利要求 16 的箔，至少带有一层施加在所说的箔的至少一面的粗糙的铜或氧化铜层。

29. 权利要求 16 的箔，至少带有施加在所说的箔的至少一面的金属层，在所说的金属层中的金属选自由铟、锌、锡、镍、钴、铜锌合金、铜锡合金及锌镍合金组成的集合。

30. 权利要求 16 的箔，至少带有一层施加在所说的箔的至少一面的金属层，在所说的金属层中的金属选自由锡、铬、铬锌合金、锌和锌镍合金组成的集合。

31. 权利要求 16 的箔，至少带有一层施加在所说的箔的至少一面的粗糙的铜或氧化铜层、至少一层施加在所说的粗糙层的第一金属层、以及至少一层施加在所说的第一金属层的第二金属层，在所说的第一金属层中的金属选自由铟、锌、锡、镍、钴、铜锌合金、铜锡合金及锡镍合金组成的集合，在所说的第二金属层中的金属选自由锡、铬、铬锌合金、锌及锌镍合金组成的集合。

32. 一种受控的低表面轮廓电解淀积铜箔，其在 23℃ 测得的临界抗拉强度在约 87,000~120,000psi 范围，在 180℃ 测得的延伸率在约 15%~28%，并有大致均匀随机取向的晶粒结构，基本无针状晶粒，无孪晶界，其平均粒度达约 1 μ m。

33. 一种包括至少一层粘在介质衬底的铜的层压件，所说的铜层包括权利要求 1 的箔。

34. 一种包括至少一层粘在介质料底的铜的层压件，所说的

铜层包括权利要求 10 的箔。

35. 一种制造电解淀积铜箔的方法，包括

(A) 使电解溶液在阳极和阴极间流动，在所说的阳极和所说的阴极间施加有效量的电压以使铜淀积在所说的阴极上；所说的电解溶液包括铜离子、硫酸盐离子及至少一种有机添加剂或其衍生物，所说的溶液的氯化物离子浓度小于约 1ppm；电流密度在约 $0.1 \sim 5 \text{ A/cm}^2$ 范围；以及

(B) 从所说的阴极上取下铜箔。

36. 权利要求 35 的方法，其中所说的有机添加剂是至少一种明胶。

37. 权利要求 35 的方法，其中所说的有机添加剂是动物骨胶。

38. 权利要求 35 的方法，其中所说的有机添加剂选自由脲、糖精、咖啡碱、糖浆、爪尔树胶、阿拉伯树胶、聚乙烯乙二醇、聚丙烯乙二醇、聚异丙烯乙二醇、二硫苏糖醇、脯氨酸、羟基脯氨酸、硫基丙氨酸、丙烯酰胺、硫代丙基二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、环氧乙烷、环氧丙烷、铈烷基磺酸盐、氨基硫羟基二硫化物，及其二种或二种以上的混合物组成的集合。

39. 权利要求 35 的方法，其中电解溶液的铜离子浓度在约 $25 \sim 125 \text{ g/l}$ ，自由硫酸浓度在约 $10 \sim 300 \text{ g/l}$ ，电流密度在约 $1.2 \sim 1.8 \text{ A/cm}^2$ ，所说的电解溶液温度在约 $25^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ，电解溶液在

所说的阳极与阴极间的流速在约 $0.2 \sim 5 \text{ m/s}$ 。

40. 权利要求 35 的方法，带有将至少一粗糙的铜或氧化铜层施加于所说的箔的至少一面的步骤。

41. 权利要求 35 的方法，带有将至少一金属层施加于所说的箔的至少一面的步骤，所说的金属层中的金属选自铟、锡、镍、钴、铜锌合金、铜锡合金及锌镍合金组成的集合。

42. 权利要求 35 的方法，带有将至少一金属层施加于所说的箔的至少一面的步骤，所说的金属层中金属选自锡、铬、铬锌合金、锌及锌镍合金组成的集合。

43. 权利要求 35 的方法，还有将至少一粗糙的铜或氧化铜层施加于所说的箔的至少一面，然后将至少一第一金属层施加于所说的粗糙层，在所说的第一金属层中的金属选自由铟、锡、镍、钴、铜锌合金、铜锡合金及锌镍合金组成的集合，然后将至少一第二金属层施加于所说的第一金属层，所说的第二金属层中的金属选自由锡、铬、铬锌、锌及锌镍组成的集合。

44. 一种制造铜箔的方法，包括：

(A) 使电解溶液在阳极与阴极间流动，在所说的阳极与阴极间施加有效量的电压，使铜淀积在所说的阴极上；所说的电解溶液包括铜离子、硫酸盐离子及动物骨胶或其衍生物，所说电解溶液的氯化物离子浓度小于 0.5 ppm ；电流密度在约 $1.2 \sim 1.8 \text{ A/cm}^2$ 范围；将所说的动物骨胶添加到电解溶液中的添加率在约 0.

1~30mg/min/KA 范围；以及

(B) 从所说的阴极上取下铜箔。

说明书

电解淀积铜箔及其制作方法

本申请是美国申请 No. 07/865,791(1992. 47 申请)的部分继续申请,后者又是 No. 07/531,452 美国申请(1990. 5. 30 申请)的继续申请。这些公开的在先申请全都作为参考引入本申请。

本发明涉及用于制作印刷电路板(*PCB*)的电解淀积铜箔,亦涉及此种铜箔的制作工艺。

通过电解淀积生产铜箔,涉及使用包括阳极、阴极、电解溶液以及电流源的电赋能成型槽。该阴极为一圆筒状,而阳极的曲率与阴极一致,以保持两者间的间隙恒定。含有铜离子和硫酸盐离子的电解溶液在阳极和阴极间流动。在阳极和阴极间施加电压,使铜淀积在阴极上。将铜原材料,一般是铜粒、铜线或再生铜溶解在硫酸中,形成电解溶液。一般将各类附加剂,诸如动物骨胶、硫脲及氯化物离子添加到电解溶液中,以控制箔的性能。

将电解淀积铜箔以层压件形式供给 *PCB* 制造者。将铜箔粘到聚合绝聚树脂上而形成层压件。用本领域技术人员公知的工艺腐蚀层压件的铜箔部,形成 *PCB* 的导电通路。腐蚀后的铜导电通路为电子装置的各部之间提供电连接。

为适于 *PCB* 应用,铜箔最好具有受控的低面轮廓,为便于进

行蚀刻及阻抗控制。这些箔最好具有高的临界抗拉强度(UTS),提供所要求的操作表面质量特性及在高温抗拉裂的高延伸率。具有高表面轮廓的箔导致层压件呈现斑点和嵌入的铜。箔的表面轮廓若太低,导致层压件无足够的粘合强度。在高温当受温度压力时,延伸率低的箔会破裂。抗拉强度低的箔,在操作过程中会起皱纹。

现有技术的铜箔具有许多这些性质,但人们一直希望有高质量的铜箔。依本发明的工艺,包括使用采用有机添加剂和约低于1ppm的氯化物离子的临界浓度的电解溶液,可获得适用于PCB应用的高质量铜箔。

Lakshman 等人 (“*The Effect of Chloride Ion in the Electrowinning of Copper*”, *Journal of Applied Electrochemistry* 7 (1977) 81—90), 公开了氯化物离子浓度对铜电解淀积的影响是根据工作电流密度而定的。在电流密度低时,对无添加剂的电解液,会促成屋脊型生长结构取向。在电流密度大时,对无添加剂的电解液,会促成棱锥体型生长取向。将氯化物离子添加到10ppm会降低过电压,亦因此促进屋脊型取向淀积。当电流密度增加到0.043A/cm²(40 安/cm²)时,又促成棱锥体型生长结构。该文指出被测试的电流密度范围在0.016~0.043A/cm²(15~40 安/cm²)。

Anderson 等人的 (“*Tensile Properties of Acid Copper Electrodeposits*”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 15 (1985) 631~637)公开了在酸性镀铜浴中,氯化物离子浓度影响

着由它产生的箔的临界抗拉强度和延伸率。该文指明,在测试的电流密度,酸镀铜浴需要有氯化物离子存在,以提供可拉伸铜的淀积。在文中报导的电流密度在 $0.02 \sim 0.05 \text{ A/cm}^2$ ($20 \sim 50 \text{ A/ft}^2$) 的范围。报导氯化物离子浓度在 $0 \sim 100 \text{ ppm}$ 范围。

Kuwako 等人[“A New Very Low Profile Electrodeposited Copper Foil”, Printed Circuit World Convention 5, Technical Paper No. B 8/1, (1990)]公开了电解淀积铜箔具有细小的晶粒、很低的表面轮廓、高的高温延伸率以及在宽广的温度范围上高的抗拉强度。该参考文献指出,箔的抗拉强度在 -50°C 约为 20 kg/mm^2 ($28,440 \text{ psi}$)。在约 $-50^\circ\text{C} \sim$ 约 290°C 的温度范围,其延伸率范围约 $6\% \sim$ 约 10% 。

美国专利 2,475,974,公开了使用含三乙醇胺的镀铜溶液制造抗拉强度约 $60,000 \sim$ 约 $73,000 \text{ psi}$,延伸率为 $6\% \sim 9\%$ 的淀积铜的工艺。

美国专利 2,482,354,公开了使用含三异丙醇胺的镀铜溶液制造抗拉强度约 $65,000 \sim$ 约 $90,000 \text{ psi}$,延伸率为 $8\% \sim 12\%$ 的淀积铜的工艺。

美国专利 4,956,053,公开了用于生产金属箔的工艺和设备,提供各向异性抛光的连续阴极、大幅度涡流的电解液,亦严格地从电解液中滤掉氯化物、硫化物、有机物及其它杂质。这样制得的箔没有微砂眼并比常规电解淀积箔能经受更高的双轴压力。无微砂眼结

构还降低了基底的扩散。

美国专利 5, 181, 770 公开了使用含有氯化物离子浓度为 0.5 ~ 2.5ppm 或 10~50ppm 的电解溶液, 制造铜箔的电解淀积工艺。参考文献指明, 从电解液中排除了全部有机、无机添加剂及杂质。

WO 91/19024 公开了电解淀积铜箔, 其在 180℃测得的延伸率约超过 5.5%, 在 23℃测得的临界抗拉强度大于 60, 000psi, 毛面 R_{tm} 约在 4.5~18 μm 的范围内。该参考文献公开了用于制造电解淀积铜箔的工艺, 包括: 制备包括水、铜离子和硫酸盐离子的铜淀积浴, 所说的电镀浴含有低于 20ppm 的氯化物离子; 给所说的电镀浴施加电流, 从所说的电镀浴电解淀积铜, 所用的电流密度在 0.22~3.23A/cm² [约 200—300A/ft²] 范围。

本发明涉及一种受控低表面轮廓电解淀积铜箔。在一个实施例中, 该箔具有大致均匀随机取向的晶粒结构, 基本上无针状晶粒、无孪晶界, 其平均粒度达 10 μm 。在一实施方案中, 在 23℃测得的箔的临界抗拉强度在约 87, 000~约 120, 000psi, 在 180℃测得的延伸率在约 15%~约 28% 的范围。本发明还涉及制造前述箔的工艺, 该工艺包括: (A) 使电解溶液在阳极和阴极之间流动, 在所说的阳极和阴极间施加有效的电压, 以在阴极上淀积铜, 所说的电解溶液包括铜离子、硫酸盐离子以及至少一种有机添加剂或其衍生物, 所说溶液的氯化物离子浓度为约 1ppm; 电流密度在约 0.1~约 5A/cm² 的范围; (B) 从所说的阴极上取下铜箔。

图 1 是表明本发明实施方案的工艺的流程图。

图 2 是该例的箔 1-A、1-B 和 1-D 的压力 — 压变曲线图。

图 3 是该例的箔 1-A、1-B、1-C 和 1-D 热稳定性曲线。

图 4A 是该例的箔 1-A 面放大 1600 倍的金相照片。

图 4B 是该例的箔 1-B 剖面放大 1600 倍的金相照片。

图 4C 是该例的箔 1-C 剖面放大 1600 倍的金相照片。

图 4D 是该例的箔 1-C 剖面放大 1600 倍的金相照片。

图 5A 是该例的箔 1-A 剖面放大 19,000 倍的透射电子显微镜 (TEM) 图像。

图 5B 是受例的箔 1-B 剖面放大 19,000 倍的 TEM 图像。

图 5C 是该例的箔 1-C 剖面放大 19,000 倍的 TEM 图像。

图 5D 是该例的箔 1-D 剖面放大 19,000 倍的 TEM 图像。

图 6 是该例的箔 1-A 剖面放大 29,000 倍的 TEM 图像。

图 7 是该例的箔 1-A 剖面放大 58,000 倍的 TEM 图像。

图 8 是该例的箔 1-A 剖面放大 72,000 倍的 TEM 图像。

图 9 是该例的箔 1-A 剖面放大 100,000 倍的 TEM 图像。

本发明的铜箔是受控的低表面轮廓电解淀积铜箔，它呈现出一种优良新颖的综合特性。此类箔的低受控表面轮廓提供了增强的可刻蚀性和阻抗控制。在一个实施方案中，本发明的箔具有大致均匀随机取向的晶粒结构，基本上无针状晶粒、无孪晶界、其平均粒

度达 $10\mu\text{m}$ 。在一个实施方案中，本发明的箔具有高的 UTS，以便于操作和表面质量控制，且高温下的高延伸率以降低破裂。在各实施方案中，本发明的箔无砂眼，呈现出较好的抗再结晶化的热稳定性，具有用于改善加工(例如剪切、钻孔等)的高硬度，在一片箔上呈现出 IPC (*Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits*) 第 1 类和第 3 类的综合特性。本发明的箔是根据本发明的用于制作该箔的工艺获得的，该工艺包括采用有机添加剂和小于约 1ppm 的临界氯化物离子浓度的电解溶液的使用。

在一实施方案中，本发明的铜箔之特征在于基本上无针状晶粒、无孪晶界的大致均匀随机取向的晶粒结构。这里的短语“基本无针状晶粒和无孪晶界”指的是下列是事实，即大多数实例中，用显微镜和 TEM 对本发明箔的分析表明，箔是无针状晶粒，无孪晶界，但有时观察到了少量的针状晶粒结构和/或孪晶界结构。在一实施方案中，本发明的少是无砂眼的。本发明的箔的平均粒度达到 $10\mu\text{m}$ ，较好的是 $5\mu\text{m}$ ，更好的是 $2\mu\text{m}$ 。在一实施方案中，平均粒度在约 $1\mu\text{m}$ 的范围，在另一实施方案中，约在 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 的范围，在另一实施方案中，为约 $0.05\sim 0.8\mu\text{m}$ ，以及在另一实施方案中，在约 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ ，还有一实施方案，在约 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 的范围。

在一实施方案中，本发明的铜箔在 23°C 的 UTS 在约 87,000psi \sim 约 120,000psi，较好的约在 90,000psi \sim 120,000psi，再好

些的约在 92,000psi~100,000psi, 更好的在 95,000psi~100,000psi。在一实施方案中, 约在 95,000~110,000psi, 在另一实施方案中, 约在 95,000~105,000psi, 在另一实施方案中, 约在 95,000~100,000psi, 所用的测试方法为 IPC-TM-650 的 2.4.18 测法。在一实施方案中, 使用前述的测试方法, 这些箔在 180°C 的 UTS 在约 25,000~约 35,000psi 的范围, 在另一实施方案中, 约在 27,000psi~31,000psi。

在一实施方案中, 使用 IPC-TM-650 的 2.4.18 测试方法, 在 23°C 测得的这些箔的延伸率在约 4%~约 12%, 在一实施方案中为约 7%~约 9%。在一实施方案中, 使用前述测试方法, 在 180°C 的延伸率在约 15%~约 28%; 在一实施方案中, 约 18%~约 28%; 在另一实施方案中, 约 18%~约 25%; 且在另一实施方案中约 21%~约 25%。

本发明的箔的机械性能超过由 IPC 在 IPC-CF-150E 中对第 1 类和第 3 类电解淀积铜箔规定的最低要求。因而本发明的箔被分入第 1 类箔和第 3 类箔。

这里所用的“热稳定性”是指箔在 200°C 没中加热 30 分钟后, 在 23°C 的 UTS 的变化。这些箔的热稳定性小于约 15%, 在一实施方案中约小于 10%。即, 与箔加热前的 UTS 相比, 在本发明的范围内的热稳定箔, 在 23°C 的 UTS 的减小低于约 15%, 在一实施方案中, 低于约 10%。

本发明铜箔的努氏硬度数(KHN)在 23°C 在约 160~约 200, 在一实施方案中约 200~约 230, 所用的是 ASTM 测试方法 E384-89。

本发明铜箔的毛面原状箔的粗糙度 R_{tm} 在约 $1\mu m \sim 8\mu m$, 在另一实施方案中约 $3\mu m \sim 6\mu m$ 。 R_{tm} 是从每 5 个连续取样长度的最大峰—谷垂直高度的平均值, 可用 Surftronic 3 表面轮廓仪 (Rank Taylor Hobson Ltd., Leicester, England 销售) 测量。

箔的光面的 R_{tm} 小于约 $6\mu m$, 好些的小于 $5\mu m$, 而更好的在约 $2\mu m \sim 6\mu m$ 的范围, 最好的在约 $2\mu m \sim 5\mu m$ 的范围。

铜箔的重量应在约 $1/8 \sim 14 \text{ OZ/ft}^2$, 较好的约 $1/4 \sim 6 \text{ OZ/ft}^2$, 更好的约 $1/2 \sim 2 \text{ OZ/ft}^2$ 。在一实施方案中, 这些箔具有约 0.5、1 或 2 OZ/ft^2 的重量。 0.5 OZ/ft^2 重的箔的标准厚度为约 $17\mu m$ 。 1 OZ/ft^2 重的箔的标准厚度为约 $35\mu m$ 。而 2 OZ/ft^2 重的箔的标准厚度约 $70\mu m$ 。较薄的箔的 R_{tm} 趋于低于较厚的箔。因而, 例如, 在一实施方案中, 0.5 OZ/ft^2 重的箔的毛面厚箔 R_{tm} 在约 $1 \sim 4\mu m$ 的范围, 而 2 OZ/ft^2 重的箔, 在一实施方案中, 毛面原箔 R_{tm} 在约 $5 \sim 7\mu m$ 范围。

由本发明各实施方案提供的由冶金和物理性质改善所获得的优点综述如下:

冶金/物理性能的改善

优点

(1) UTS 较高

(1)(a) 薄箔皱纹较小

(b) 改善了劲度和可操作性

(c) 改善了层压件质量

(2) 粒度较小较均匀

(2)(a) 无砂眼

表面轮廓较低

(b) 改善了可腐蚀性

(c) 阻抗控制较好

(d) 介质厚度控控

(e) 层压空隙较少

(f) 降低了 2 盎司箔的斑点

(g) 腐蚀后白斑较少

(h) 改善了尺度稳定性

(3) 在 180℃ 延伸率较高

(3)(a) 多层板抗压力破裂

(4) 热稳定性

(4)(a) 抗铜再结晶化

(b) 翘曲和扭曲较小

(5) 硬度较大

(5)(a) 改善了剪切和钻孔

(6) 集 IPC 第 1 类和

(6)(a) 编且较少

第 3 类性能于一箔

这里的“未处理”和“原”是指未经受后续的为改善和增强箔的性能的处理的基箔。这里的“处理”是指经受此类处理基箔。此类处理完全是常规的，一般包括使用各种处理和漂洗溶液。毛面和光面

均可处理。在一实施方案中，原箔或基箔至少具有一粗糙的至少施加于箔一侧的铜或氧化铜层。

在一实施方案中，原箔或基箔至少具有加在箔的至少一侧的金属或稳定层。此金属层中的金属选自铟、锌、锡、镍、钴、铜锌合金、铜锡合金和锌镍合金组成的组。

在一实施方案中，原箔或基箔至少具有加在箔的至少一侧的金属或稳定层。此金属层中的金属选自锌、铬、铬锌合金、锌及锌镍合金组成的组。

在一实施方案中，原箔或基箔至少具有一粗糙的、加于箔的至少一侧的铜或氧化铜层，及加于箔的至少一侧的金属或势垒层，第一层中的金属选自铟、锌、锡、镍、钴、铜锌合金、铜锌合金及锌镍合金组成的集合、以及至少加于第一金属层的第二金属或稳定层，第二金属层的金属选自锡、铬、铬锌合金、锌及锌镍合金组成的集合。

本发明的箔具有一光滑或光泽（辊）面及一粗糙或毛（铜淀积生长前沿）面。该箔可粘到介质衬底上，以提供尺度和结构的稳定性；在此方面，最好将电解淀积箔的毛面粘到衬底上，以使箔的光面朝外。合用的介质衬底可用编织玻璃加强材料浸以部分固化的树脂，通常是环氧树脂来制备。这些介质衬底有时被称为半固化件。

在制备层压件中，将待制备的半固化材料和电解淀积铜箔以

长条卷材形式卷在卷轴上是有用的。被卷的材料从卷轴拉出，制成长方形片材。然后将长方形片材平置或组装成分层的组合件。每个组合件可以包括一层半固化片及在两侧的箔片，在每种情况下，将铜箔片的毛面靠半固化件放置，使组合件两面上的箔片光面面朝外。

使组合件在两片层压加工板之间经受常规的层压温度和压力制成在两片铜箔间夹置一片半固化件的层压件。

半固化件可由浸以部分固化的两种状态树脂的编织玻璃增强纤维组成。经过加热加压，将铜箔的毛面紧紧地压在半固化片上，组合件受热后，促使树脂固化，使树脂交联，将箔紧紧粘到半固化介质衬底上。一般来讲，层压过程应包括：约 100~约 750psi 范围的压力，范围在约 160℃~约 235℃ 的温度以及约 40 分钟~2 小时的压周期。成品层压则可用于印刷电路板 (PCB) 的制备。

由层压件制备 PCB 已有一些制作方法。另外，对 PCB 有数不清的可能的使用应用，包括无线电、电视、计算机等等。这些方法的使用在本领域是公知的。

本发明的一工艺包括：形成电解溶液，使它在电成型槽的阳极和阴极间流动，及在阴极上淀积铜。将铜原材料，最好是铜粒、铜线或再生铜溶于硫酸溶液中，形成电解溶液。铜原材料、硫酸和水最好是高纯的。在将电解溶液注入电成型槽之前，最好经过净化和过滤工艺。当在阳极和阴极间施加电压时，则在阴极上出现电

解淀积铜。电流最好是交流的或加有直流偏置的交流。从阴极取出电解淀积铜，当阴极转动时，取下的铜呈连续薄带状。可将其收集成卷。转动的阴极最好是圆筒心轴。但是，阴极也可是移动的带状。在本领域这些设计均是公知的。在一实施方案中，阴极是镀铬的不锈钢辊。阳极的弯曲形装与阴极的相同，以保持阳极和阴极间的间隔均匀。该间隔是好约 0.2~2cm 长。

从阳极和阴极间隔通过的电解溶液的流速应在约 0.2~5M/s 范围，最好在约 1~3M/s。电解溶液的自由硫酸浓度应在约 10~300g/L，较好的在约 60~150g/L，更好的在约 70~120g/L 范围。电赋能成形槽中的电解液的温度，应在约 25℃—约 100℃的范围，最好在约 40℃—约 60℃范围中。铜离子浓度(在 CuSO_4 所含的)应在约 25~125g/L，较好的在约 60~125g/L，最好的在约 90~110g/L。电流密度是关键，在约 0.1~5A/cm²，较好的在约 0.5~3A/cm²，更好的在约 1.2~1.8A/cm²。

电解溶液中不希望有的无机物(除氯化物离子外)的含量优选小于 2g/L，最好小 500ppm。无机物包含硼化物、磷酸盐、砷、锌、锡等。

有效电解溶液的自由氯化物离子是关键、最好是零，但实际上优选低于约 1ppm，低于约 0.5ppm 更好。氯化物离子浓度可低于约 0.3ppm，在实施方案中，低于约 0.2ppm，在另一实施方案中，低于 0.1ppm，还有在另一实施方案中低于 0.06ppm。本文所

用的“有效电解溶液”注入运行电成型槽的电解溶液。测量电解溶液中低浓度氯化物离子的方法包含使用浊度计及一种与氯化物离子形成难溶的沉淀物的试剂。使用浊度计，可定量测出样液中氯化物离子含量，精度为 0.01ppm。

关键的是电解溶液中含至少一种有机添加剂或其衍生物。所说的有机添加剂或其衍生物的浓度，在一实施方案中，在约 3~100ppm，在一实施方案中约 5~100ppm，而在另一实施方案中约 7~100ppm 范围。有机添加剂浓度在约 5~80ppm 是可用的，在一实施方案中约 7~20ppm。在一实施方案中有机添加剂是一种或多种明胶。本文所用的明胶是从原胶衍生的水溶蛋白质的非均匀混合物。动物骨胶是优选的明胶。

在一实施方案中，有机添加物选自由糖精、咖啡碱、糖浆、爪尔树胶、阿拉伯树胶、硫脲、聚烯属烃（例如聚乙烯乙二醇、聚丙烯二醇、聚异丙烯乙二醇等）、二硫苏糖醇、氨基酸例如（脯氨酸、羟基脯氨酸、巯基丙氨酸等）、丙烯酰胺、代丙基二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、烯化氧（例如环氧乙烷、环氧丙烷等）、铈烷基磺酸盐、氨基硫羟基二化物，及其二种或二种以上的衍生物或混合物组成的组。

在本发明的一实施方案中，提供一种制造铜箔的连续电解沉积工艺。该工艺的流程如图 1 所表示。用于此工艺的设备包括一电成型槽 10，它包括阳极 12、阴极 14、容器 16 及电解溶液 18。阳极

12 浸在电解溶液 18 中。阴极 14 部分地浸在电解溶液 18 中。

为在阳极 12 和阴极 14 间施加电压设置本领域公知的电气装置。电流最好是直流或加直流偏置的交流。溶液 18 中的铜离子，在阴极 14 的圆表面 14a 上渐增，因而金属铜以箔层 20 的形状电解分离。在此过程中，阴极 14 绕它的轴 14b 连续旋转，连续地从表面 14a 退出箔层 20，在辊 20a 上形成连续带卷。

该工艺使铜离子和有机添加剂变稀。连续补充这些组分。经管道 22 抽出电解溶液 18，经过滤器 24、煮解器 26 及过滤器 28 回流，然后经管道 30 再引入容器 16。硫酸从源 32 经管道 34 送到煮浸器 26。铜从源 36 沿通道 38 引入煮浸器 26。在一实施方案中，金属铜为铜粒、铜线、氧化铜或再生铜形式。铜被硫酸和空气溶解，在煮浸器 26 中形成铜离子。

有机添加剂从源 40 经管道 42 或从源 46 经管道 44 添加到管道 22 的回流溶液中。这些有机添加剂的添加速率优选为约 0.1~30mg/min/KA，在一实施方案中，约 2~20mg/min/KA，在另一实施方案中，约 4~20mg/min/KA，在另一实施方案中，约 6~20mg/min/KA，而在另一实施方案中，约 8~20mg/min/KA。

本发明的另一些优点包括：

(1) 电解液控制较容易：当氯化物离子含量低于约 1ppm 电解液控制是容易的。当氯化物离子含量较高时，当铜的溶解离改变时，它的浓度就变化。在如此高的含量，由于拖延、电镀分离、烟雾等使

氯化物离子变稀，所以要恒定量的监测和控制。

(2) 辊和设备寿命较长：氯化物离子的冲击是众所周知的，并引起凹痕，加速许多金属表面的腐蚀。在电成型浴中，氯化物离子缩短了辊表面的可用寿命，渐渐腐蚀外、管道、过滤器等等。另外，有机添加剂如动物骨胶有助于增加辊的可用寿命。在本发明的工艺中，辊表面寿命增加约150%以上。

(3) 无砂眼：当氯化物离子含量超过约1ppm，会形成针状晶粒结构，降低铜核密度。当氯化物离子低于约1ppm时，出现粒度比氯化物离子浓度低一至二量级。当氯化物含量低于约 $1\mu\text{m}$ 时，铜核密度是较高的。另外，使用有机添加剂，如动物骨胶有助于降低砂眼。尽管不希望受理论束缚，但仍相信，它是为生产无砂眼的本发明的铜箔所提供的诸因素的综合作用。

(4) 凹坑和凹痕较少：因它的优良和均匀的冶金性能，包括较高的硬度特性、本发明的铜箔，作处理、剪切和有关操作过程的结果，比现有技术的箔呈现较少的凹坑和凹痕。

为说明本发明之目的提供下列实施例。除非另有说明，在下列实施例以及说明书和权利要求书中，所有的组分和百分比均按重量计，所有温度为摄氏度，而所有的压力为大气压。

实施例

在下面指明的条件进行本发明的铜箔电解淀积和三种比较例。

本发明的箔标以 1-A 比较例是 1-B、1-C 和 1-D。对各种箔，有机添加剂是动物骨骼。对各箔的操作条件，基本相同，只是对箔 1-A，电解溶液氯化物含量几科为零(即 0.03~0.05ppm)，动物骨骼的添加速率(即 9mg/min/KA)比较高。

参 数	1-A	1-B	1-C	1-D
CuSO ₄ 中的 Cu ⁺² (g/l)	93	100	100	100
自由硫酸(g/l)	80	80	80	80
自由氯化物离子(g/l)	0.03—0.05	70—90	70—90	2—5
温 度	54.4	60	58	57
电流密度(A/cm ²)	1.51	1.44	1.51	1.0
有机添加剂				
添加速率(mg/min/KA)		4	0.4	2.1
流 速 (m/s)	2	2	2	2

这些箔的冶金性能如下：

参 数	1-A	1-B	1-C	1-D
23°C 的 UTS(psi)	—100,000	55,000	60,000	60,000
23°C 的延伸率(%)	8	11	18	16
180°C 的 UTS(psi)	29,000	29,000	33,000	30,000
180°C 的延伸率(%)	23	2	7	9

图 2 绘出在 23℃对箔 1—A、1—B、1—C 的 1—D 的应力—形变曲线。这些曲线表明每种箔的 UTS，清楚地说明箔 1—A 优于其箔。

图 3 绘出结箔 1—A~1—D 的热稳定曲线。这些曲线代表箔在油浴中在指定的温度退火 30 分钟后，在 23℃的曲线。阴影温度区是层压最常用的层压温区。在该箔在 200℃退火后，箔 1—A 的曲线表示 UTS 只下降约 8%。

图 4A~4D 是如下指明的取自铜箔 1—A~1—D 的剖面放大 1600 倍的金相照片。同理，图 5A~5D 是如下指明的取自放大 19,000 倍的箔的 TEM 图像。

箔	1600X	19,000X
1—A	图 4A	图 5A
1—B	图 4B	图 5B
1—C	图 4C	图 5C
1—D	图 4D	图 5D

图 4A 和图 5A 披露箔 1—A 的无砂眼均匀随机取向晶粒结构，无针状晶粒，无孪晶界。金相照片(图 4A)和 TEM 图像(图 5A)同这些箔的平均粒度小于 $1\mu m$ 。另一方面，图 4B~4D 及图 5B~5D 指出了针状晶粒结构和孪晶界的形成。图 4B~4D 及图 5B~

5D 还表明非随机晶粒长及粒度至少比图 4A 和图 5A 所示大一至二量级。

图 6~图 9 是在下列放大倍数下箔 1-A 的 TEM:

图	放大率
6	29,000
7	58,000
8	72,000
9	100,000

这些 TEM 图像进一步表明, 箔 1-A 具有无砂眼随机取向晶粒结构, 无针状晶粒, 无孪晶界。还表明这些箔的平均粒度小于 $1\mu\text{m}$ 。

虽然对本发明的说明与它的优选实施方案有关, 但应理解, 对本领域的技术人员, 在读了说明书的基础上, 本发明的各种改型是显而易见的。所以, 应理解, 发本文开的发明意在将这种改型落在所附的权利要求的范畴之内。

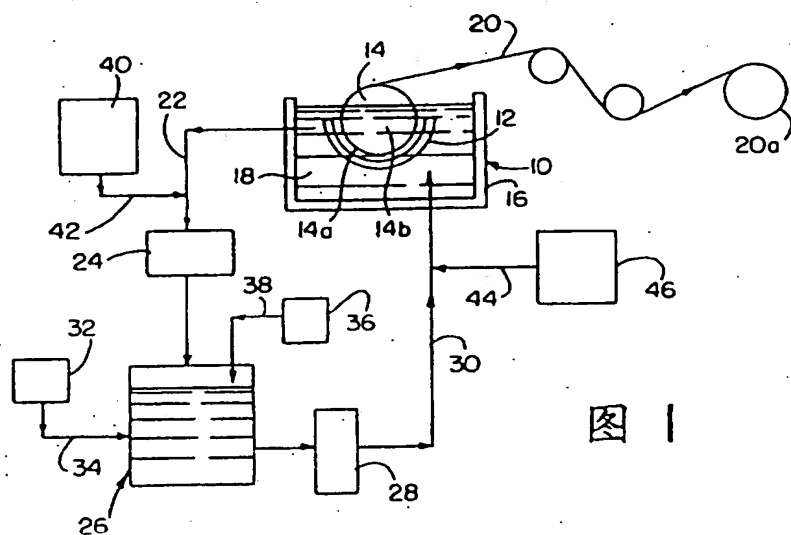


图 1

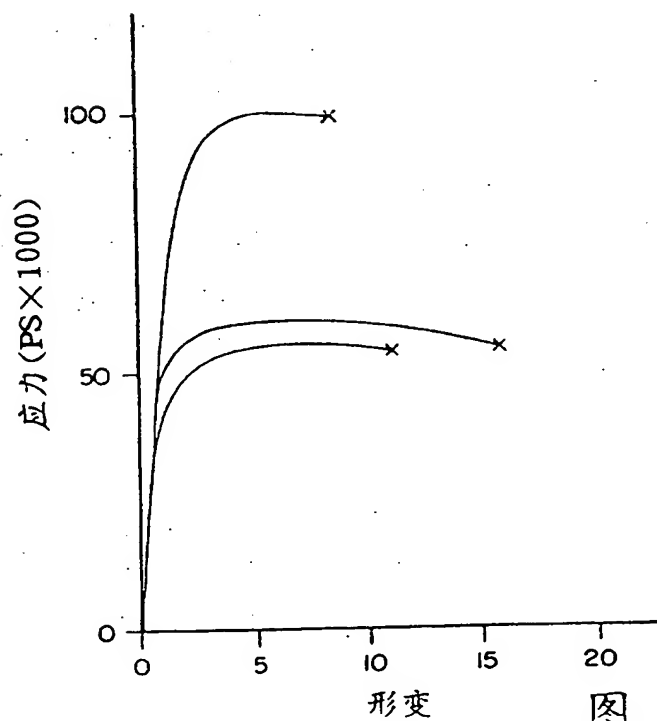


图 2

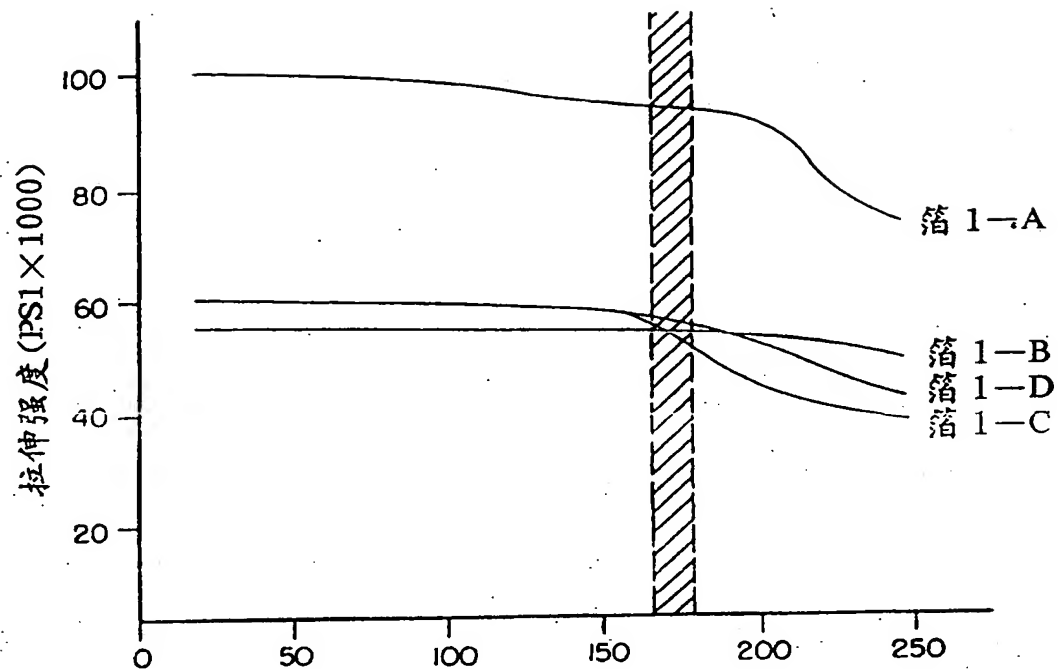


图 3 温度(°C)

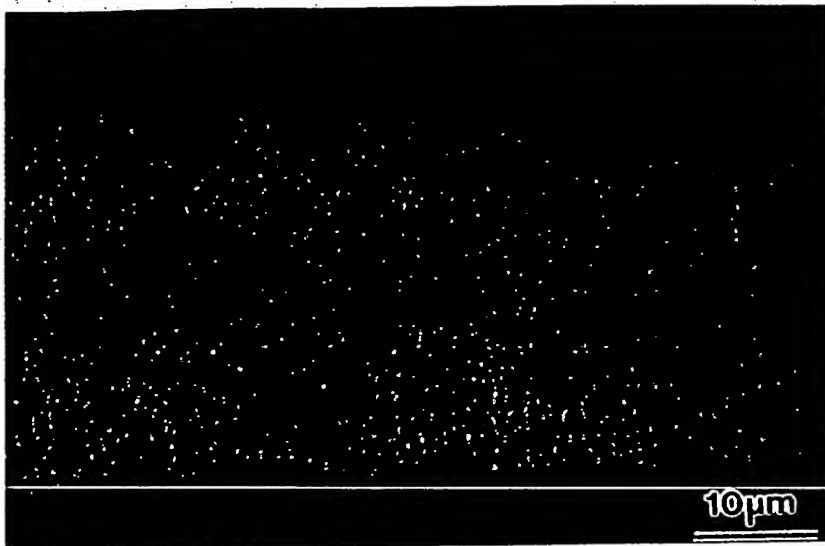


图 4A

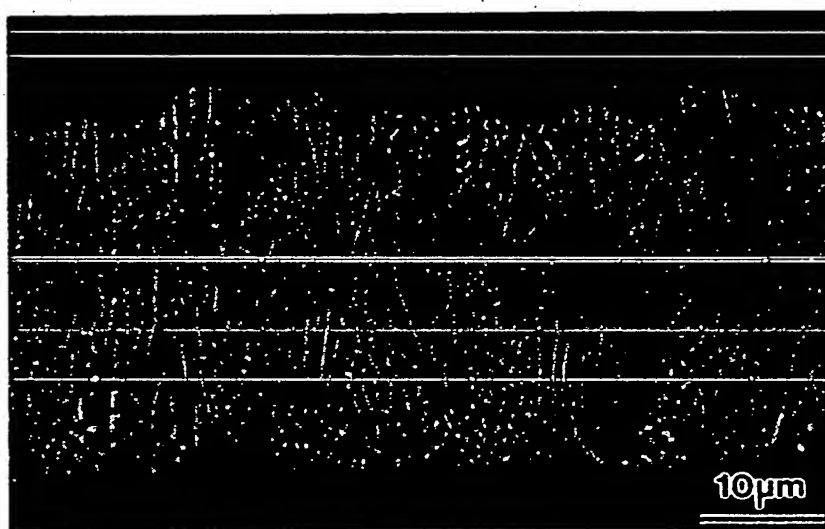


图 4B

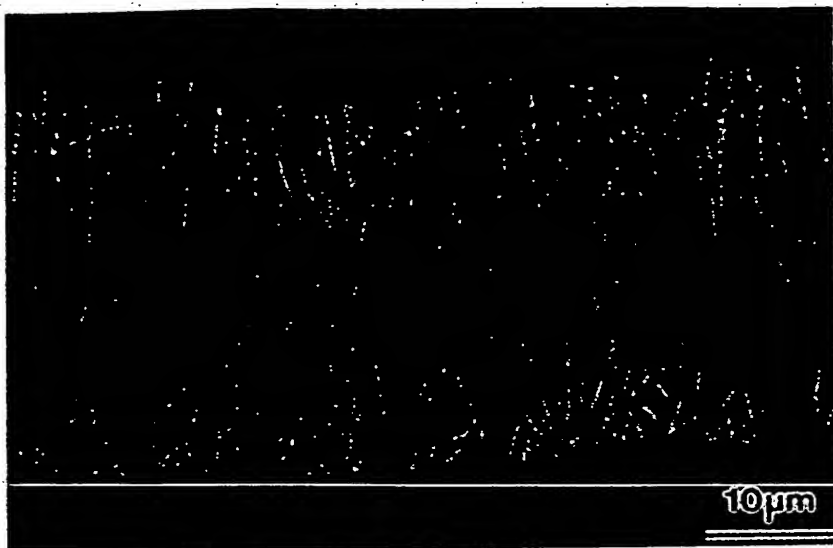


图 4C

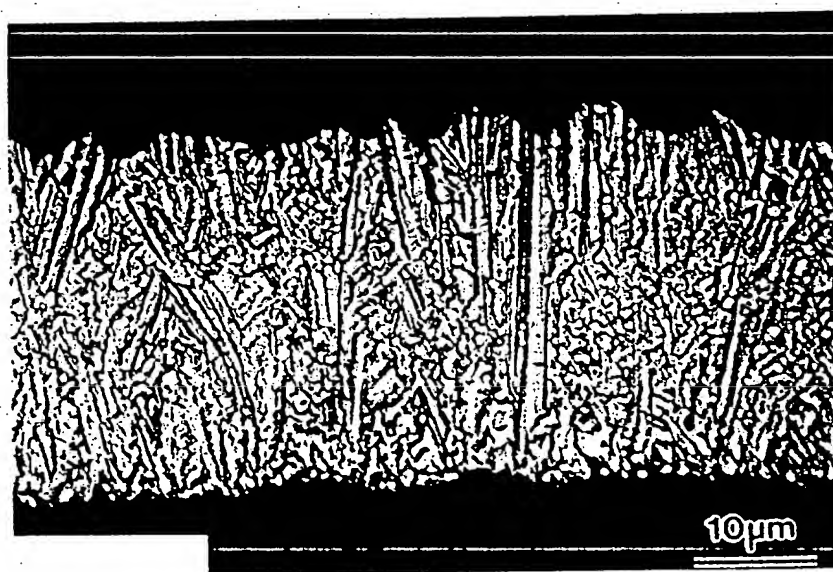


图 4D

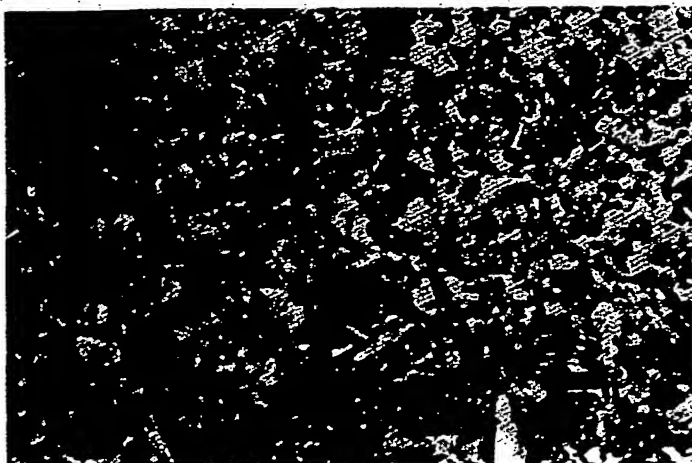


图 5A

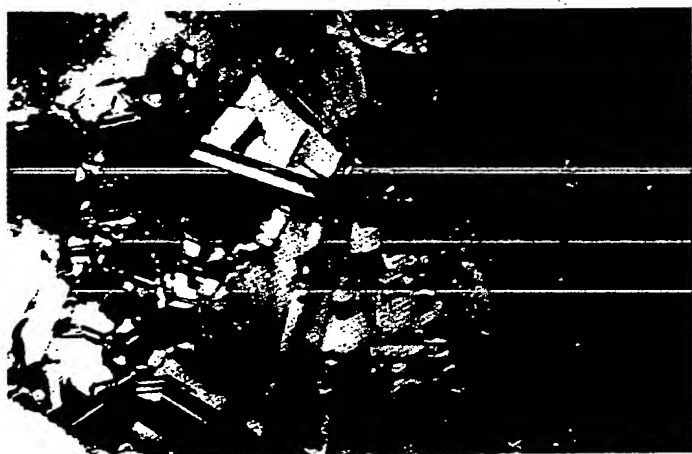


图 5B

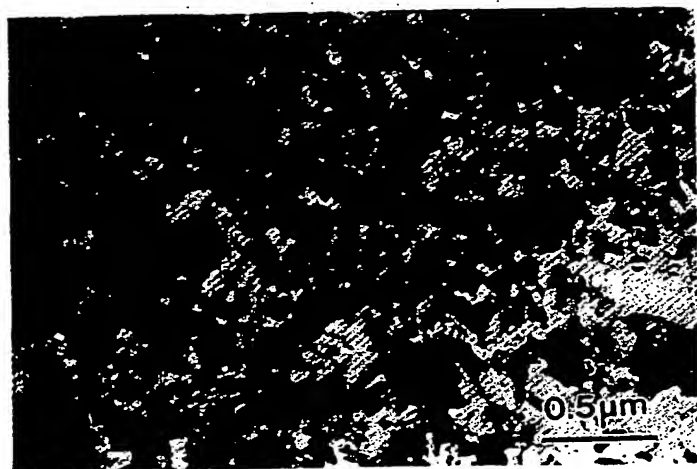


图 6

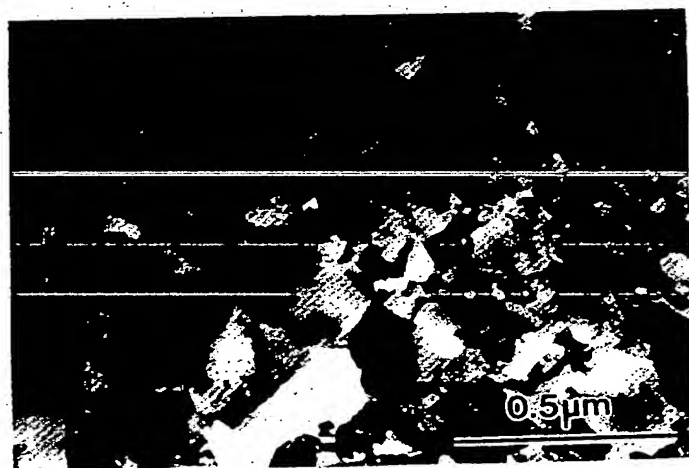


图 7



图 8

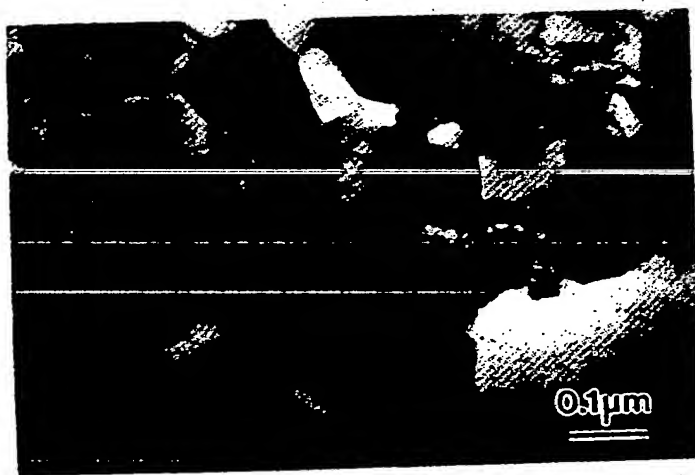


图 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.